

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11)特許出願公開番号

特開平8-134224

(43)公開日 平成8年(1996)5月28日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/12	1 0 1			
3/03				
3/075				
C 0 8 L 101/00	L S Y			
			C 0 8 J 3/ 03	
			審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)	

(21)出願番号 特願平6-279638

(22)出願日 平成6年(1994)11月15日

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72)発明者 池上 幸弘

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72)発明者 笠井 俊宏

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(54)【発明の名称】 再分散可能な樹脂

(57)【要約】

【目的】アルカリ性条件下において、最低造膜温度が20℃以下となる再分散液が得られる、粉体製造時に耐ブロッキング性良好な再分散可能な樹脂を得る。

【構成】特定水分散型樹脂粉体(A)と特定の水溶解型樹脂粉体(B)とを、別々に又は同時に混合、噴霧乾燥して得られた再分散可能な樹脂。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】噴霧乾燥により得られたガラス転移温度が15℃以上である水分散型樹脂粉体(A)と、噴霧乾燥により得られたガラス転移温度が15℃以上で且つ酸価が30mg KOH/g以上である水溶解型樹脂粉体(B)とを含むことを特徴とする再分散可能な樹脂。

【請求項2】アルカリ性条件下において、水に分散させた再分散液の最低造膜温度が、20℃以下であることを特徴とする、請求項1記載の再分散可能な樹脂。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、再分散可能な樹脂に関するものであり、さらに詳しくは、粉体の噴霧乾燥時の耐ブロッキング性が良好で、水に再分散させた際に、再分散性及びその再分散液の造膜性が良好である再分散可能な樹脂に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、地球環境保護の対策として、コーティング材料や各種添加剤等に用いられる合成樹脂は、無公害、省資源で作業性等の点から溶剤系材料から、水分散型樹脂や水溶性樹脂など分散型やエマルジョン型の水系材料に移行しつつある。この分散型の水系材料のうち、加水して攪拌混合することにより、容易に水に再分散する粉末状樹脂は水再分散型樹脂と言われているが、これは、使用する直前に加水するため、従来のエマルジョン型の水系材料に比べ、①包装が簡単で、輸送がしやすい、②貯蔵安定性が良好であり凍結の心配がない、③使用後に包装容器の廃棄処理がしやすい、などの特徴を有している。

【0003】通常、再分散型樹脂を得る方法として、噴霧乾燥法、凍結乾燥法、減圧乾燥法などが挙げられるが、一般に生産性等の観点からエマルジョン樹脂を熱風中に噴霧分散させ、該熱風で搬送しながら急速に乾燥して粉体を得る噴霧乾燥法が広く採用されている。

【0004】しかし、このような噴霧乾燥法で再分散型樹脂粉体を製造する場合には、最低造膜温度の低いエマルジョン樹脂を用いると、噴霧乾燥塔内の内壁、エマルジョン樹脂を噴霧するアトマイザー口、粉体出口、及び噴霧分散した粉体を熱風で搬送する搬送管中など(以下、噴霧乾燥装置の内壁と示す。)に付着、堆積したり、また該粉体同士の融着が起りブロッキングが激しく塊状物となり加水しても再分散しないといった問題があり、コーティング材料等に要求される20℃以下という低い最低造膜温度を有する再分散型樹脂粉体を効率よく製造することができなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、このような噴霧乾燥法による再分散型樹脂粉末の問題点を解決するために、噴霧乾燥塔内でエマルジョン樹脂と同時に水分散型無機粒子を霧化し、気流中で粒状になった再分散型樹

脂粉体を該無機粒子で被覆することによって、噴霧乾燥装置の内壁への付着、堆積や粉末同士の融着を防ぐ方法(特公昭55-50971号公報)が提案されている。しかしながら、このような方法で得られた再分散型樹脂粉体は、前記無機粒子がその表面に残存するため、コーティング材としての塗膜の透明性が低下したり、本質的に融着しやすい樹脂が再分散型樹脂粉体内部に存在しているため、積載等の保存時に粉体同士のブロッキングが発生し、長期保存性が不良となるといった問題点を有していた。

【0006】また、最低造膜温度の低いエマルジョン樹脂に保護コロイドとしてポリビニルアルコールを多量に添加し、噴霧乾燥する方法(特公昭46-12907号公報)が提案されているが、この方法は、ポリビニルアルコールと相溶性の低い樹脂を用いた再分散液では相分離が生じてしまい、これをコーティング材として用いた場合には、成膜不良となり均一なコーティング膜を得ることはできない。そこで、多量のポリビニルアルコールを使用することによって、樹脂粉体同士の融着を防止し、エマルジョン中での樹脂の分散性を向上させることが考えられるが、多量のポリビニルアルコールを使用するため、コーティング膜の耐水性、耐候性が不良となるなどエマルジョン本来の物性が発現し難くなるという問題点を有している。

【0007】さらに、特開平5-194681号公報には、アルカリ可溶性の乳化重合体の殻と、水不溶性の乳化重合体の芯を有する、芯-殻の粒子構造を持たせた重合体粉末の製造方法が提案されている。しかし、このような特定の粒子構造を有する重合体粉末においても、重合体粉末の耐ブロッキング性と20℃以下という低い最低造膜温度の両性能を同時に満足する再分散可能な樹脂を得ることは困難である。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について鋭意検討を行った結果、ガラス転移温度(以下、T<sub>g</sub>と示す。)が15℃以上の樹脂からなる水分散型樹脂粉体と、T<sub>g</sub>が15℃以上でかつ特定酸価以上の水溶解型樹脂粉体とを、別々もしくは同時に混合して噴霧乾燥すると、これをアルカリ条件下で加水し再分散液とした時に、樹脂粉体の耐ブロッキング性と再分散液の最低造膜温度を低減できる再分散可能な樹脂が得られることを見だし、本発明を完成するにいたった。

【0009】即ち、本発明の再分散可能な樹脂は、噴霧乾燥により得られたT<sub>g</sub>が15℃以上である水分散型樹脂粉体(A)と、噴霧乾燥により得られたT<sub>g</sub>が15℃以上で且つ酸価が30mg KOH/g以上である水溶解型樹脂粉体(B)とを含有してなることを特徴とするものである。

【0010】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の再分散可能な樹脂を得る方法には、①水分散型樹

10

20

30

40

50

脂粉体(A)と水溶解型樹脂粉体(B)とを別々に噴霧乾燥して、その後各粉体を混合して得る方法、又は、②水分散型樹脂粉体(A)を得るためのエマルジョン樹脂及び水溶解型樹脂粉体(B)を得るためのエマルジョン樹脂を混合して同時に噴霧乾燥して得る方法がある。但し、後者の②の同時に噴霧乾燥して再分散可能な樹脂を得る方法は、低酸価の水溶解型樹脂粉体(B)を得るためのエマルジョン樹脂を用いると噴霧乾燥時に噴霧乾燥装置内への付着や樹脂粉体同士のブロッキングが発生しやすいため、高酸価のエマルジョン樹脂を用いることが好ましい。

【0011】本発明で用いる水分散型樹脂粉体(A)及び水溶解型樹脂粉体(B)は、いずれもTgが15℃以上、好ましくは25℃以上であることが必要である。これは、Tgが15℃未満であると、エマルジョン樹脂の噴霧乾燥の際に、噴霧乾燥装置の内壁への樹脂粉体の付着、堆積、あるいは樹脂粉体同士のブロッキングが発生しやすくなり、塊状物の生成等により再分散性が著しく低下するためである。

【0012】すなわち、噴霧乾燥法により水分率が3%以下の通常の乾燥度を有する粉体を得る場合には、粉体出口の温度を45℃以上とする必要があるが、使用するエマルジョン樹脂の物性上、粉体出口の温度が、エマルジョン樹脂のTgより30℃以上高くなった場合は樹脂粉体同士のブロッキングが発生し、さらにエマルジョン樹脂のTgより40℃以上高くなった場合は樹脂の塊状物が生成することになる。つまり、再分散液の最低造膜温度は、エマルジョン樹脂のTgの近傍にあることから、結果として、噴霧乾燥装置内への付着、又は樹脂同士のブロッキングが発生することなく、噴霧乾燥して粉体を得るためには、Tgが15℃以上のエマルジョン樹脂を粉体化する必要がある、結果として得られた樹脂のTgは15℃が下限となる。

【0013】本発明において、水分散型樹脂粉体(A)としては、水に再分散可能であり、Tgが15℃であれば特に限定されるものではなく、具体例としては、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、スチレン／アクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂(以下、EVA樹脂と示す)、オレフィン樹脂、その他上記樹脂同士の共重合物や変性樹脂等が挙げられる。この水分散型樹脂粉体(A)はエマルジョン樹脂(a)の噴霧乾燥によって製造され、このエマルジョン樹脂(a)を製造する方法としては、再分散性と分散安定性が確保されれば特に限定されないが、例えば、分散安定性の良好な一次粒子径の小さいエマルジョン樹脂(a)の製造方法としては乳化重合法が好ましい。

【0014】また、本発明で用いる水溶解型樹脂粉体(B)は、アルカリ性条件下における水に再分散した後溶解し、水分散型樹脂粉体(A)の最低造膜温度を下げるものであり、Tgが15℃以上、酸価が30mgK

OH/g以上であることが重要であり、好ましくは、Tgが25℃以上で、酸価が40mgKOH/g以上の樹脂粉体である。この水溶解型樹脂粉体(B)は、分子量により水溶解性が異なってくるものの、最低造膜温度低下の効果を発現させるためには、その酸価は少なくとも30mgKOH/gであることが必要である。これは、酸価が30mgKOH/g未満の場合には水溶解性に劣り、再分散液の最低造膜温度の低下効果は小さいためである。具体的には、使用するエマルジョン樹脂

(b)の分子量が小さい場合には酸価が30mgKOH/g以上、分子量が大きい場合には40mgKOH/g以上とすることによって、良好な水溶解性が得られ、これを用いた再分散液の最低造膜温度の低下効果を発現することができる。

【0015】水溶解型樹脂粉末(B)としては、水に溶解可能であり、Tgが15℃以上、酸価が30mgKOH/g以上であれば特に限定されるものではなく、具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸等の二重結合を有した酸モノマーを共重合させたポリカルボン酸樹脂などが挙げられる。また、水分散型樹脂粉体(A)との相溶性を上げるために、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、スチレン／アクリル樹脂、EVA樹脂、オレフィン樹脂等を、前記ポリカルボン酸樹脂に共重合させることも可能である。これら水溶解型樹脂粉体(B)の製造方法としては、特に限定されることはないが、懸濁重合法または乳化重合法により得られたエマルジョン樹脂

(b)を噴霧乾燥により粉体化して得ることができる。

【0016】水分散型樹脂粉体(A)と水溶解型樹脂粉体(B)の混合割合は、必要とする再分散可能な樹脂の最低造膜温度により、任意に選択することができるが、再分散性や最低造膜温度の観点から、水溶解型樹脂粉体(B)の含有率を20～80重量%とすることが好ましく、さらに好ましくは30～70重量%である。これは、水溶解型樹脂粉体(B)が多くなりすぎた再分散液は、水分散型樹脂の形態をとることができず、水溶性樹脂の形態となるため、粘度が著しく上昇する傾向にあり、逆に少なくなりすぎると最低造膜温度の低下効果が十分でなくなる傾向にあるためである。

【0017】この水溶解型樹脂粉体(B)がアルカリ性条件下において最低造膜温度を下げるというメカニズムとしては、現時点では確かなことは言えないが、水溶解型樹脂粉体(B)が水分散型樹脂粉体(A)の表面に吸着、もしくは拡散することにより、水分散型樹脂粉体(A)が可塑化され、各粉体の変形抵抗が小さくなり、該粉体(A)と該粉体(B)との間の融着性が上がるためと考えられる。

【0018】本発明の水分散型樹脂粉体(A)および水溶解型樹脂粉体(B)を得る噴霧乾燥方法は特に限定されるものではなく、通常用いられている噴霧乾燥装置を使用して行うことができる。本発明の再分散可能な樹脂

を得る方法には、①水分散型樹脂粉体(A)と水溶解型樹脂粉体(B)とを別々に噴霧乾燥して、その後各粉体を混合して得る方法、または、②水分散型樹脂粉体

(A)を得るためのエマルジョン樹脂及び水溶解型樹脂粉体(B)を得るためのエマルジョン樹脂を混合して同時に噴霧乾燥して得る方法がある。但し、後者の②の同時に噴霧乾燥して再分散可能な樹脂を得る方法は、水溶解型樹脂粉体(B)を得るためのエマルジョン樹脂の酸価が40より低いものを用いると噴霧乾燥時に噴霧乾燥装置内への付着や樹脂同士のブロッキングが発生しやすいため、高酸価のエマルジョン樹脂を用いることが好ましい。乾燥温度条件としては、噴霧乾燥塔のエマルジョン噴霧口と粉体出口の温度差を大きくすることが、エマルジョン樹脂の乾燥効率が良好となることから好ましい。本発明の再分散可能な樹脂を再分散させるのに用いる分散媒は、再分散液がアルカリ性条件下になるように、水あるいはアルカリ性溶媒を任意に選べばよい。

#### 【0019】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて説明する。但し、実施例中の「部」は「重量部」を示す。

【0020】実施例中の評価方法は、以下の通りである。

・酸価：樹脂1gを中和するのに必要なKOHのmg数(mg KOH/g)

・噴霧状態：噴霧乾燥機内のアトマイザー出口の噴霧状態を目視にて観察した。

○…融着物はなく、霧化が均一

×…融着物が堆積し、霧化が不均一

・ブロッキング：噴霧乾燥させた粉体の状態を、電子顕微鏡(日本電子(株)製；商品名：JSM-5200)で観察した。

○…流動性のある粉末で1mm以上の塊がない。

×…流動性のない粉末で1mm以上の塊が存在する。

・再分散性：純水150部に樹脂粉体100部を投入し、150rpm、1分攪拌後の分散状態を目視にて観察した。

○…乳白色に分散し、凝集・沈殿物は見られない。

×…溶解および/又は増粘する。

#### 【0021】【実施例1】

〈水分散型樹脂粉体(A1)の製造〉2リッターの4つ口フラスコに、水600部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(花王(株)製；商品名 エマルゲン910)8.0部、過硫酸カリウム0.6部を投入し、窒素ガス置換後、窒素ガス気流下150rpmで攪拌しつつ、70℃に昇温した。次に、メチルメタクリレート260部、エチルアクリレート132部、メタクリル酸8部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製；商品名 ベレックスOTP)5.0部の混合物を、前記フラスコ中に、3時間で滴下した。その後70℃で2時間保持した後、80℃に昇温しさらに2時間

保持し、重合を終了させ、乳白色のエマルジョン樹脂(a1)(固形分40.5%、重量平均分子量30万)を得た。

【0022】このエマルジョン樹脂(a1)を、噴霧乾燥装置(大川原加工機(株)製；商品名L-8型)を用いて、チャンバー入口温度120℃、チャンバー出口温度70℃、アトマイザー回転数25000rpmに設定し、噴霧乾燥を行い、水分散型樹脂粉体(A1)を得た。このときの噴霧状態は良好であり、チャンバー内壁および搬送管内にエマルジョン樹脂及び/又は粉体の付着は見られなかった。得られた粉体(A1)は、Tg(計算値)46℃、最低造膜温度43℃、平均粒子径30μm、水分率2.2%であり、また該粉体(A1)同士のブロッキングは全く見られなかった。また、この該粉体(A1)を電子顕微鏡で観察したところ、平均粒子径が1μm以下の一次粒子が2次凝集して、平均粒子径が30μm前後の粒子を形成していることがわかった。

【0023】〈水溶解型樹脂粉体(B1)の製造〉2リッターの4つ口フラスコに、水800部、ポリビニールアルコール(けん化度88%、重合度1000)1.0部を溶解させた。次に、メチルメタクリレート208部、ノルマルブチルアクリレート168部、メタクリル酸24部、ノルマルドデシルメルカプタン6.0部に、アゾビスイソブチロニトリル2.0部を溶解したモノマー溶液を、前記フラスコ中に投入し、窒素ガス置換後、窒素ガス気流下で激しく攪拌しつつ、80℃で2時間加熱した。その後90℃に昇温し2時間加熱後、さらに120℃に加熱し、残存モノマーを水と共に留去してスラリーを得た。得られたスラリーは、濾過、洗浄した後、50℃の熱風乾燥機で乾燥し、白色粒状粉末のアクリル樹脂(平均粒子径150μm、重合平均分子量1万、Tg36℃、酸価36mg KOH/g)を得た。この粒状粉末100部を0.5%水酸化ナトリウムのアルカリ水溶液900部中に投入し、60℃に加温して、完全に溶解させ、透明なポリマー溶液(b1)とした。該溶液(b1)を、噴霧乾燥装置(大川原加工機(株)製；商品名L-8型)を用いて、チャンバー入口温度120℃、出口温度60℃、アトマイザー回転数30000rpmに設定し、噴霧乾燥を行い、白色粒状粉末の水溶解型樹脂粉体(B1)を得た。

【0024】このように前記アクリル樹脂をさらに水に溶解して噴霧乾燥するのは、白色粒状粉末の一次粒子径が150μmもあり、再分散後の水溶解速度が遅く、また分散安定性が不良となるため、一次粒子の細かい粉体を得るためである。噴霧状態は、良好で、チャンバー内壁および搬送管内に付着は見られず、得られた粉体の平均粒子径は30μm、水分率2.2%で、ブロッキングは全く見られなかった。

【0025】〈再分散液の製造〉上記水分散型樹脂粉体(A1)50部と水溶解型樹脂粉体(B1)50部を混

合した再分散性樹脂を、純水150部中に投入して再分散液を得たところ、再分散性は良好であり、この再分散液の最低造膜温度は15℃であった。

【0026】〔実施例2〕

〈水分散型樹脂粉体(B2)の製造〉2リッターの4つ口フラスコに、水600部、脂肪酸ソーダ石鹼(花王(株)製;商品名 フレークマルセル)4.0部、過硫酸カリウム1.2部を投入し、窒素ガス置換した後、窒素ガス気流下、150rpmで攪拌しつつ、70℃に昇温する。次に、メチルメタクリレート180部、ノルマルブチルアクリレート140部、メタクリル酸80部、ノルマルドデシルメルカプタン6部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製;商品名 ペレックスOTP)6.0部の混合物を3時間で滴下し、70℃で2時間保持した後、80℃に昇温し2時間保持し重合を終了させ、乳白色のエマルジョン樹脂(b2)(固形分40.3%、重量平均分子量15万)を得た。

【0027】このエマルジョン樹脂(b2)を噴霧乾燥装置(大川原加工機社製;商品名L-8型)を用いて、チャンバー入口温度120℃、出口温度70℃、アトマイザー回転数25000rpmに設定し、噴霧乾燥行 \*

\*い、水溶解型樹脂粉体(B2)を得た。噴霧状態は良好で、チャンバー内壁及び搬送管内に付着は見られず、得られた粉体は、Tg(計算値)43℃、酸価120mgKOH/g、平均粒子径26μm、水分率2.0%であり、ブロッキングは全く見られなかった。

【0028】〈再分散液の製造〉上記水分散型樹脂粉体(A1)50部と水溶解型樹脂粉体(B2)50部を混合したものを、0.5%水酸化ナトリウム水溶液150部中に投入し再分散液を得たところ、再分散性は良好であり、この再分散液の最低造膜温度は7℃であった。

【0029】〔実施例3、4、比較例1〜3〕実施例1と同様の手法により、表1に示す水分散型樹脂粉体(A2)、(A3)および水溶解型樹脂粉体(B3)〜(B5)を得た。各々のエマルジョン樹脂の噴霧乾燥状態、及び得られた粉体(A)、(B)のブロッキング性を表1に示す。但し、粉体(A3)、(B4)は、噴霧乾燥時にアトマイザー口にエマルジョン樹脂の融着物が堆積し、粉体を得られなかったため、再分散性および最低造膜温度を評価できなかった。

【0030】

【表1】

樹脂粉体	組成(wt.%)	Tg(℃)	重量平均分子量	酸価(mgKOH/g)	噴霧状態	ブロッキング
A1	MMA/EA/MAA=65/33/2	46	30万	12	○	○
A2	MMA/EA/MAA=46/52/2	29	26万	12	○	○
A3	MMA/BA/MAA=46/52/2	13	35万	12	×	×
B1	MMA/BA/MAA=52/42/6	36	1万	36	○	○
B2	MMA/BA/MAA=45/35/20	43	15万	120	○	○
B3	MMA/BA/MAA=44/48/8	18	2万	48	○	○
B4	MMA/BA/MAA=40/52/8	12	1万	48	×	×
B5	MMA/BA/MAA=53/43/4	25	1万	25	○	○

表中の記号は、以下の通りである。

MMA:メチルメタクリレート

EA:エチルアクリレート

BA:ブチルアクリレート

MAA:メタクリル酸

※【0031】これら樹脂粉体を表2に示した配合比に混合し、再分散性と最低造膜温度を測定した。その結果を表2に示す。

【0032】

※【表2】

		混合比（重量部）				評価項目			
		水分散型樹脂		水溶解型樹脂		純水	再分散性	最低造膜温度	7"ロケット"
実 施 例	1	A 1	5 0	B 1	5 0	150	○	1 5℃	○
	2	A 1	5 0	B 2	5 0	150	○	7℃	○
	3	A 2	3 0	B 3	7 0	150	○	3℃	○
	4	A 2	7 0	B 3	3 0	150	○	1 9℃	○
比 較 例	1	A 1	5 0	B 5	5 0	150	○	4 2℃	○
	2	A 1	1 0 0	B 2	0	150	○	4 5℃	○
	3	A 1	0	B 1	1 0 0	150	×	—	○

【0033】実施例3、4とも、再分散性が良好であり、粉体同士のブロッキングがなく、20℃以下の最低造膜温度を有する性能を発現している。比較例1は、水溶解型樹脂粉体（B5）の酸価が25mg KOH/gであるため、混合した再分散可能な樹脂の分散性は良好なものの、最低造膜温度が20℃以下とならなかった。比較例2は、水溶解型樹脂粉体（B）を用いなかったため、最低造膜温度の低下が見られなかった。比較例3は、水分散型樹脂粉体（A）を用いなかったため、再分\*

\* 散樹脂の形態を発現できず、高粘度の水溶性樹脂となった。

20 【発明の効果】以上詳述したように、本発明の方法により、アルカリ性条件下において20℃以下の最低造膜温度を有する再分散液を得ることができる、耐ブロッキング性が良好な再分散可能な樹脂を噴霧乾燥により効率よく得ることが可能となり、特に、塗料等のコーティング材料用樹脂として好適である。